

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59115330 A**

(43) Date of publication of application: **03.07.84**

(51) Int. Cl. **C08G 73/10**
C08G 69/26

(21) Application number: **57223698**

(22) Date of filing: **22.12.82**

(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(72) Inventor: **GOTO KOHEI**
SHIMOZATO YASUYUKI
IKEDA HIROHARU

(54) **PRODUCTION OF WATER-SOLUBLE RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a water-soluble resin of excellent hydrolysis resistance, by neutralizing the carboxylic groups of a specified polyamic acid with a base.

CONSTITUTION: A polyamic acid of a reduced viscosity ^a about 0.05dl/g is prepared by reacting 2,3,5-tricarboxy-cyclopentylacetic acid (anhydride) with a diamine (e.g., p-phenylenediamine, p-xylylenediamine,

or ethylenediamine) in a solvent which can dissolve the formed polymer, e.g., dimethylformamide. A water-soluble resin is produced by adding ammonia and/or an organic basic compound to the produced polyamic acid solution to neutralize the contained carboxylic groups to such an extent that the polyamic acid is rendered water-soluble. This water-soluble resin can give a polyimide of excellent heat resistance when it is imidated by heating.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑫ 特許公報(B2)

平3-15659

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成3年(1991)3月1日
 // C 08 G 73/10 NTG 8830-4J
 C 09 D 179/08 PLX 8830-4J
 C 09 J 179/08 JGE 8830-4J

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水溶性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭57-223698

⑰ 公 開 昭59-115330

⑱ 出 願 昭57(1982)12月22日

⑲ 昭59(1984)7月3日

⑳ 発 明 者 後 藤 幸 平 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
 内
 ㉑ 発 明 者 下 里 康 之 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
 内
 ㉒ 発 明 者 池 田 弘 治 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
 内
 ㉓ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
 ㉔ 代 理 人 弁理士 川北 武長
 審 査 官 池 田 正 人

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 2, 3, 5-トリカルボキシーシクロペンチル酢酸またはその無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミツク酸のカルボキシル基の1部または全部をアンモニアおよび/または有機塩基化合物で中和することを特徴とする水溶性樹脂の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は水溶性樹脂の製造方法に関する。

従来、耐熱性の優れた水溶性樹脂としては、樹脂自体は水溶性ではないが、樹脂に結合した親水性基、例えばカルボキシル基、アミノ基などをそれぞれ塩基または酸と反応させて造塩し、水溶性樹脂としたものが知られている。これらの水溶性樹脂は、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂についてそれぞれ知られているが、これらの樹脂に塩基または酸を反応させると、副反応として樹脂自体の加水分解を生じ、主鎖の切断がおこるという問題がある。このため、反応条件を厳密にコントロールする必要があり、また得られる水溶性樹脂の保存安定性にも問題があつた。

一方、重付加反応または重縮合反応を行う際に、親水性のアミノ基やカルボキシル基を多置換したモノマーを用いて、水溶性ポリイミド樹脂を合成する試みも行なわれている(例えば特開昭55-62926号、特開昭56-26952号)。しかしながら、これらのモノマーの合成は製造工程が複雑であり、工業的な方法とはいえないのが現状である。

本発明者らは耐熱性の水溶性樹脂に関して鋭意研究の結果、特定の化学構造を有するテトラカルボン酸またはその無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミツク酸のカルボキシル基の1部または全部を、塩基で中和することにより耐加水分解性の優れた水溶性樹脂が得られ、しかもこの水溶性樹脂は、加熱処理により、耐熱性に優れたポリイミド化合物とすることができることを見出し、本発明に到達した。

本発明の目的は、耐熱性の優れたポリイミド化合物の前駆体である耐加水分解性の優れた水溶性樹脂の製造方法を提供することである。

本発明の水溶性樹脂の製造方法は、2, 3, 5-トリカルボキシーシクロペンチル酢酸またはその無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミツク酸のカルボキシル基の1部または全部をア

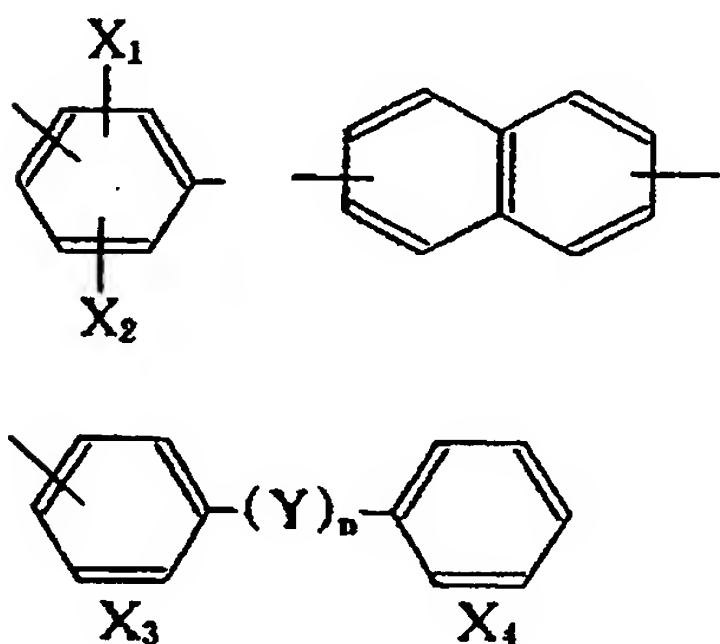
3

ンモニアおよび／または有機塩基化合物で中和することを特徴とする。

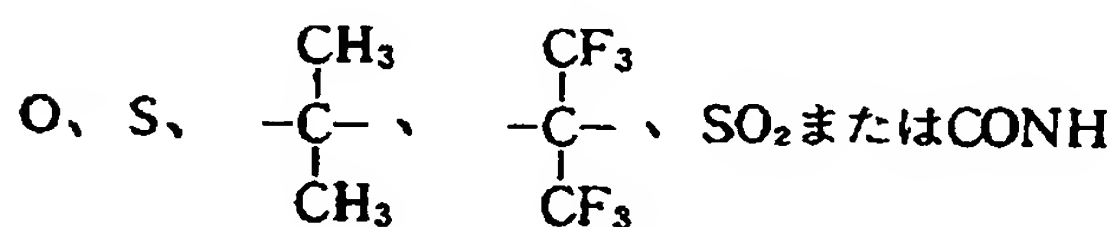
本発明に使用される2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸（以下、TCAを称する）は、例えばジシクロペンタジエンをオゾン分解し、過酸化水素で酸化する方法（英国特許第872355号、J.Org.Chem.28(10) 2537, 1963）、またはジシクロペンタジエンを水和して得られるヒドロキシジシクロペンタジエンを硝酸酸化する方法（西独特許第1078120号）などによつて製造することができる。TCAは無水物（通常は2無水物）として用いるのが重合反応の点から好ましい。

またTCAまたはその無水物と反応させるジアミンは、一般式 $H_2N-R-NH_2$ で示される化合物（Rは2価の脂肪族、脂環族または芳香族基）である。

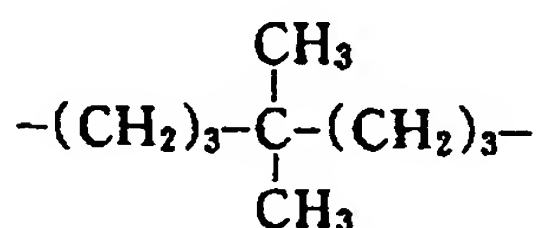
上記一般式における好ましいRは、例えば



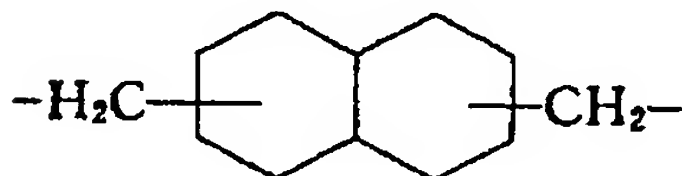
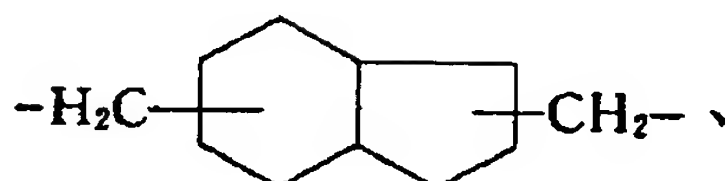
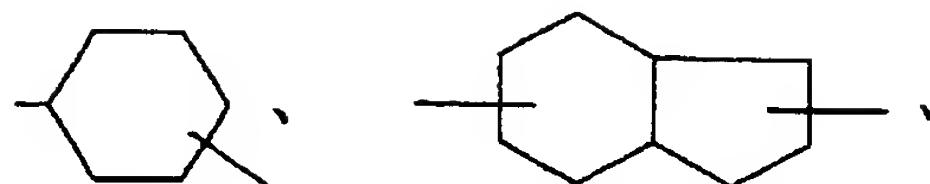
（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は同一または異なり、Hまたは CH_3 であり、Yは CH_2 、 C_2H_4 、



であり、nは0または1を示す。）で示される芳香族基、例えば $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$



4



で示される炭素数6～13の脂肪族もしくは脂環族炭化水素基またはノルボルナン誘導体炭化水素基であり、本発明の製造方法によつて得られる水溶性樹脂を熱処理することによつてイミド化させたときの耐熱性をさらに向上するためには、Rは芳香族基であることが好ましい。上記ジアミンの具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、2, 2'-ジ（p-アミノフェニル）ヘキサフロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、メタキシレンジアミン、およびパラキシレンジアミン、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ〔6, 2, 1, 0〕-ウンデシレンジメチルジアミン等を挙げることができる。これらは単独または混合して用いることができる。

これらTCAまたは無水物とジアミンとの反応

5

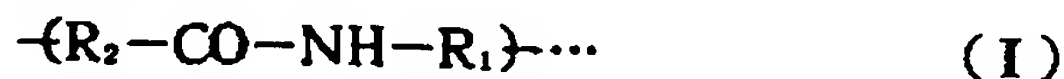
に用いられる溶媒は、生成するポリアミツク酸を溶解させるものであれば特に制限はない。これらの溶媒としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、 δ -ブチロラクトン等の双極子極性溶媒が用いられる。また一般的に高沸点のこれらの溶媒のほか、底沸点溶媒もポリアミツク酸が析出しない範囲に混合して用いることができる。これらの底沸点溶媒としては、具体的にはアルコール類、フェノール類、ケトン類、エーテル類、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、フェノール、クレゾール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

TCAまたはその無水物とジアミンとの反応割合は当モルで行うのが好ましいが、本発明の目的が達成される限り、これらのモノマーの比率を若干変動させてもよい。

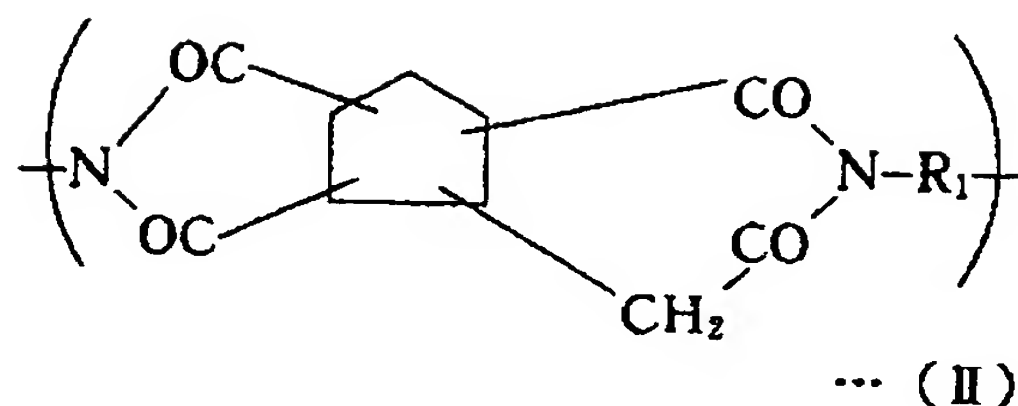
高分子量のポリアミツク酸を得るためには、通常テトラカルボン酸またはその無水物1モルに対してジアミン0.7~1.3モル程度使用する。また片末端のジアミン、ジカルボン酸またはその無水物を添加して分子量を調整することができる。また反応は通常、溶媒中で行うが、溶媒の使用量はTCAまたはその無水物とジアミンに対して0.5~20重量倍が好ましい。

本発明で用いられるポリアミツク酸を製造する際の反応温度は、TCAとその無水物のどちらを出発原料にするかによつて異なり、TCAを原料とする場合には脱水縮合を行なわせるために、通常、50~300℃、好ましくは100~250℃で反応を行なうのが効果的である。一方、TCA無水物を原料とする場合には重付加反応であり、必ずしも高温で反応させる必要はなく、通常は0~100℃で反応を行なえばよい。

上記反応で得られるポリアミツク酸は、一般に下記一般式(I)で示される繰返し構造単位または下記一般式(I)で示される繰返し構造単位と下記一般式(II)で示される繰返し構造単位を有するが、

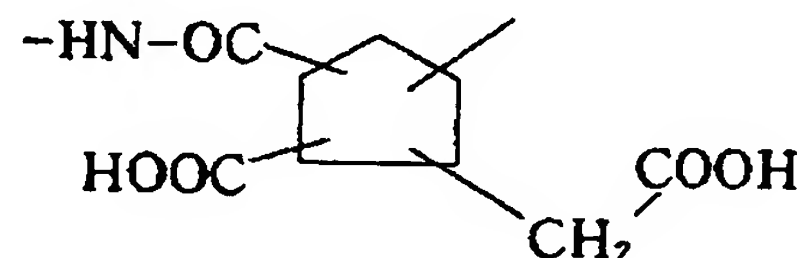


6

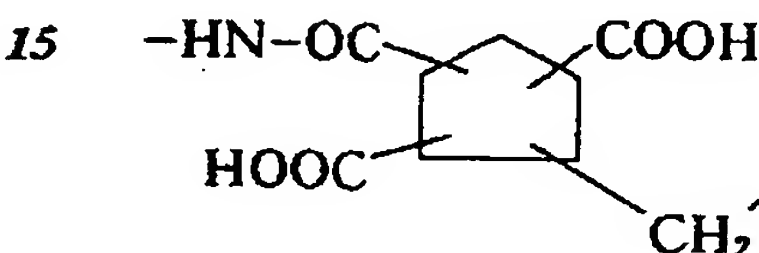


(式中、Rは2価の脂肪族、脂環族または芳香

族基、Rは

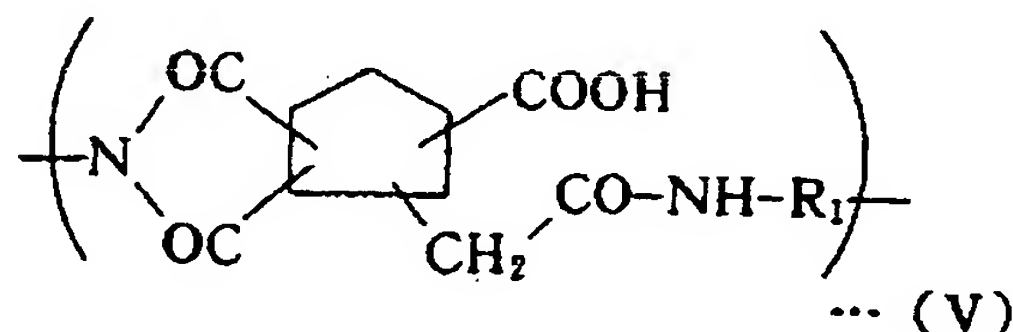
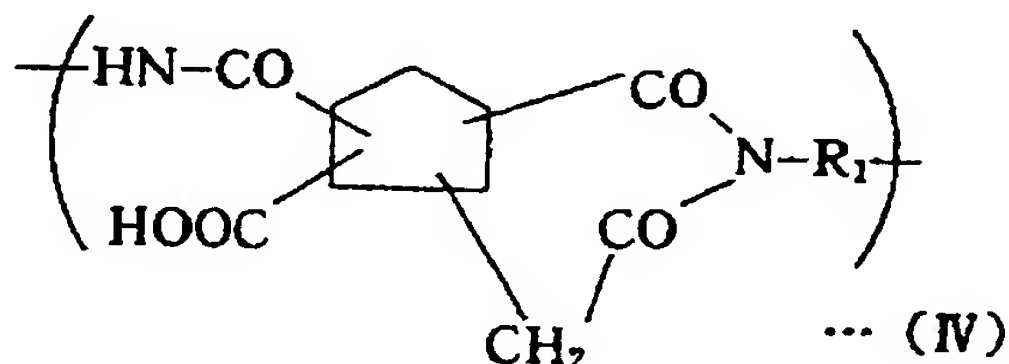
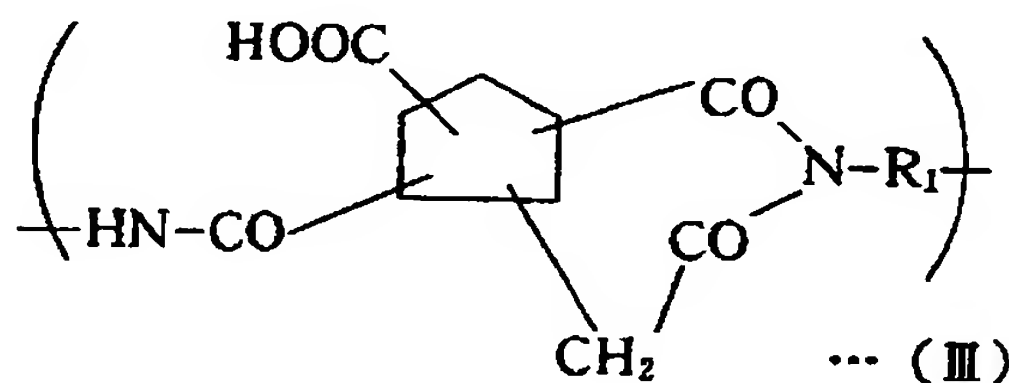


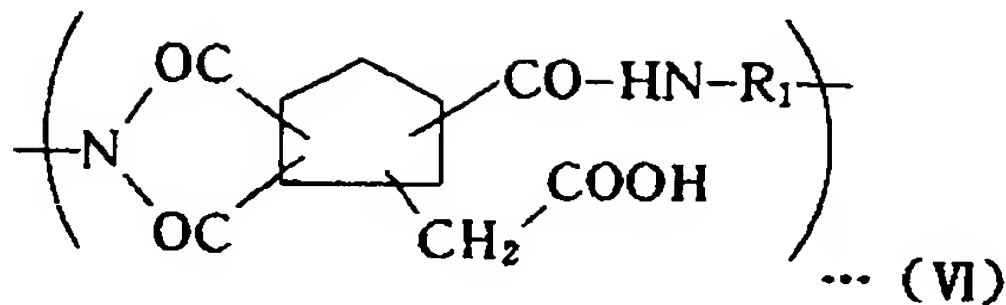
または



を示す。)

上記の外に下記一般式(III)、(IV)、(V)または(VI)で示される繰返し構造単位が一部存在しても差支えない。





得られるポリアミツク酸は溶媒に溶解易く、かつポリアミツク酸の1部がイミド化しても溶媒に溶解するために溶液状態で非常に安定なものである。上述のようにして得られるポリアミツク酸の還元粘度（濃度1g/100mlジメチルアセトアミド、測定温度30℃）は、好ましくは0.05dl/g以上、特に好ましくは0.1~100dl/gである。

本発明の製造方法においては、このようにして得られたポリアミツク酸のカルボキシル基の1部または全部をアンモニアおよび/または有機塩基化合物により中和して水溶性樹脂とするが、有機塩基化合物としては、有機アミンが好適なものとしてあげられる。なお、無機塩基化合物は、耐加水分解性が劣り、また得られる水溶性樹脂がイミド化されにくいので好ましくない。

有機アミンとしては、例えば解離定数pKaの値（水中、25℃基準）が8.0以上の有機アミン、有機アミンがポリアミンの場合は、第一段目の解離定数pKaが8.0以上のポリアミンが好ましく、メチ*

アンモニアまたは有機塩基化合物
ポリアミツク酸 (当量比)=

アンモニアまたは有機塩基化合物の使用量 (g) / アンモニアまたは有機塩基化合物の塩基性基当量
ポリアミツク酸の使用量 (g) / ポリアミツク酸のカルボキシル基当量

（なお、上式のアンモニアまたは有機塩基化合物の塩基性当量とはアンモニアであれば単官能であるのでアンモニアの分子量17に相当し、有機塩基化合物では、その分子量を塩基性基の数で除した値のことである。）

ポリアミツク酸のカルボキシル基の中和反応は、ポリアミツク酸の合成反応溶液からポリアミツク酸を分離し、アンモニアおよび/または有機塩基化合物の水または有機溶媒溶液に加えることによつて行なつてもよく、またはポリアミツク酸の合成反応溶液にアンモニアおよび/または有機塩基化合物を加えることによつて行なつてもよく、中和反応の方法を限定するものではない。中和反応に用いる有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、プロ

*ルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミン、ジエチレンジアミン、ピリジン、ピコリン、ピペラジン、モルホリン、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を例示することができる。

これらのアンモニアまたは有機塩基化合物のうち、アンモニアが容易に水溶性樹脂を与えること、および沸点の低いこと等の作業性の点から特に好ましい。

本発明において中和反応の温度は、特に制限はないが、通常、5~80℃、好ましくは10~50℃の範囲である。中和反応は、ポリアミツク酸のカルボキシル基を全部中和しなくてもポリアミツク酸が水溶化する程度以上中和すればよい。

アンモニアおよび/または有機塩基化合物の使用量は、下記式で示される（アンモニアまたは有機塩基化合物）/（ポリアミツク酸）（当量比）が0.3以上、好ましくは0.5以上となる量である。なおアンモニアと有機塩基化合物を併用する場合は、それぞれの当量比の和をもつて前記の当量比とする。

ビレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、iso-プロペノール、4-ブタノール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールジメチルセルソルブ、ジグリム、アセトアルデヒド、アセトン、エチレンカーボネート、アセトニトリル、フルフリルアルコール、2-シアノエタノール等の水と混和しうる有機溶媒を例示することができる。また中和反応開始時における反応溶液中のポリアミツク酸およびアンモニアおよび/または有機塩基化合物の水または有機溶媒中の濃度は特に限定するものではないが、有機溶媒100重量部に対してポリアミツク酸が3~70重量部、およびア

ンモニアおよび／または有機塩基化合物が0.05～70重量部の濃度が好ましい。

上記のようにして製造した水溶性樹脂は反応後の溶液をそのまま使用してもよく、また反応後の溶液から水溶性樹脂を分離して使用することもできる。

本発明により得られる水溶性樹脂は、加熱処理することにより、すなわちイミド化することにより耐熱性の優れたポリイミドとすることができる。イミド化の温度は、一般的には水溶性樹脂のガラス転移温度以上が好ましく、通常100～500℃である。イミド化時の温度が高温の時には、窒素雰囲気下に行なうことが、熱劣化防止の点から好ましい。なおイミド化前に、溶媒等を除去、乾燥させるために予備的に加熱してもよい。

本発明の製造方法により得られる水溶性樹脂は、耐加水分解性に優れ、しかもその加熱処理により得られるポリイミドの耐熱性が極めて優れているため、電線焼付け塗料などの耐熱性絶縁塗料、耐熱性接着剤等の分野に有用である。

以下、本発明を実施例によつてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて制限されるものではない。

実施例 1

2, 3, 5-トリカルボキシーシクロペンチル酢酸9.8重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル8.7重量部を、ジメチルアセトアミド81.5重量部中で25℃で反応させ、得られた反応溶液を大過剰の水中に注ぎ、ポリアミツク酸を凝固析出させ乾燥した。次いでポリアミツク酸5g（還元粘度1.58dl/g）を7重量%アンモニア水20gに加え25℃で攪拌し中和反応により溶解させた。この水溶性樹脂の水溶液は一週間後も、白濁せず安定であつた。

得られた水溶性樹脂の水溶液をアルミニウム板にスピンコーティングにより均一に塗布した。これを170℃で20分間乾燥後、300℃で1時間加熱処理してイミド化させた。得られた塗膜は気泡もなく、均一な膜を形成していた。次に基盤上の塗膜にカッターにより切込みを入れ、2mm四方の基盤目25個を作り、セロハンテープを基盤目に貼りつけ、引きはがした後ののはがれた基盤目の数を数えたところ、0であり、基板との接着性の優れた塗膜が形成されていることが分つた。

実施例 2

実施例1で得られた水溶性樹脂の水溶液を、JIS K6849に準じて研磨した2つのアルミニウム棒の円形断面に塗布し、圧着固定しながら乾燥させ、さらに300℃で1時間加熱処理してイミド化を行ないアルミニウム同士を接着した。接着後、室温で引張試験することにより、引張破断させ、接着強度を求めた。また、耐熱性を評価するために接着後、450℃の空気雰囲気下に15分間熱老化させ、老化後の室温の接着強度を求めた。これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

	接着強度 (kg/cm ²)	熱老化(450℃×15分) 後の接着強度(kg/cm ²)
実施例 2	98	88
3	90	72
4	104	92
5	121	95
6	108	95

実施例 3

2, 3, 5-トリカルボキシーシクロペンチル酢酸9.8重量部と、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン8.6重量部を、N-メチル-2-ピロリドン81.6重量部中で25℃で反応させ、得られた反応溶液を大過剰の水中に注いでポリアミツク酸を凝固析出させ、乾燥した。次いでポリアミツク酸5g（還元粘度2.38dl/g）を7重量%アンモニア水20gに加え25℃で攪拌し中和反応により溶解させた。この水溶性樹脂の水溶液は一週間後も、白濁せず安定であつた。得られた水溶液を用い、実施例2と同様にして接着試験を行なつた。その結果を第1表に示す。

実施例 4

2, 3, 5-トリカルボキシーシクロペンチル酢酸21.2重量部および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル18.8重量部をジメチルアセトアミド60重量部中で25℃で反応させ、得られたポリアミツク酸溶液（ポリアミツク酸の還元粘度3.52dl/g）に、10重量%アンモニア水50mlを加えて25℃で攪拌し中和反応を行ない均一な溶液とした。得られた均一な水溶性樹脂の水溶液を用い、実施例

2と同様にして接着試験を行なった。その結果を第1表に示す。

実施例 5

実施例1で得られたポリアミツク酸5gを、トリエチルアミンの10重量%水溶液20gに加え25℃で攪拌し、中和反応により溶解させた。得られた水溶性樹脂の水溶液を用い実施例2と同様にして接着試験を行なった。その結果を第1表に示す。

実施例 6

実施例3で得られたポリアミツク酸5gをジエチルアミンの10%水溶液20gに加え25℃で攪拌し、中和反応により溶解させた。得られた水溶性樹脂の水溶液を用い、実施例2と同様にして接着試験を行なった。その結果を第1表に示す。

実施例 7

実施例5で得られたポリアミツク酸の水溶液を、銅板上にスピンコーティングにより均一に塗布した。次いで実施例1と同様にして乾燥、イミド化を行なった。得られた塗膜は気泡もなく、均一な膜を形成していた。さらに実施例1と同様にして基盤目のセロテープはく離試験を行なったところ、はく離した基盤目の数は0であり、基板との接着性が極めて良好な塗膜が形成されていることが分かった。

実施例 8

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸9.5重量部とヘキサヒドロ4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン8.2重量部をジメチルアセトアミド82.3重量部中で25℃で反応させた。得られた反応溶液を大過剰の水中に注いでポリアミツク酸を凝固析出させ乾燥した。

次いで、ポリアミツク酸5g（還元粘度1.02dl/g）を3重量%アンモニア水10gに加え、25

℃で攪拌し、中和反応により溶解させた。

得られた水溶性樹脂の水溶液を用い、実施例2と同様にして接着試験を行なった。室温の接着強度は96kg/cm²であつた。また300℃の空気雰囲気下で1時間熱老化させたときの老化後の室温の接着強度は88kg/cm²であり、耐熱性の接着剤として有用であることがわかる。

実施例 9

実施例8で得られた水溶性樹脂の水溶液をアルミ板上にスピンコーティングにより均一に塗布し、実施例1と同様にしてイミド化を行なった。得られた塗膜は、気泡もなく均一な膜を形成していた。さらに実施例1と同様にして基盤目のセロハンテープによるはく離試験を行なったところ、かく離した基盤目の数は0であり、基板との接着性が極めて良好な塗膜が形成された。

比較例 1

ピロメリット酸9.8重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル9.0重量部をジメチルアセトアミド81.2重量部中で反応させ、得られた反応溶液を大過剰の水中に注ぎ、ポリアミツク酸を凝固析出させ、乾燥した。

次いでポリアミツク酸5g（還元粘度1.58dl/g）を7重量%アンモニア水20gに加え、25℃で攪拌し中和反応により溶解させた。しかし、均一な溶液を形成した後、直ちに加水分解が進行し、不溶分が析出して白濁してしまつた。

上記実施例および比較例から明らかなように、本発明の製造方法により得られる水溶性樹脂は、耐加水分解性に優れ、しかもその加熱処理により得られるポリイミドの接着性および耐熱性が極めて優れていることが分かる。